

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2700377号

(45)発行日 平成10年(1998)1月21日

(24)登録日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> C 09 K 3/00 // C 11 B 15/00	識別記号 103	府内整理番号 F I C 09 K 3/00 C 11 B 15/00	技術表示箇所 103 M
-------------------------------------------------------------	-------------	----------------------------------------------	-----------------

請求項の数5(全6頁)

(21)出願番号 特願平5-292566  
 (22)出願日 平成5年(1993)10月28日  
 (65)公開番号 特開平7-126604  
 (43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(73)特許権者 000227009  
 日清製油株式会社  
 東京都中央区新川1丁目23番1号  
 (72)発明者 根岸聰  
 神奈川県相模原市清新5-4-6  
 (72)発明者 広瀬忠城  
 神奈川県横浜市磯子区森6-27-9  
 (72)発明者 白澤聖一  
 神奈川県海老名市中央2-11-43  
 (72)発明者 鈴木順子  
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川1-3-37

審査官 西川和子

(54)【発明の名称】有機液体のゲル化又は固化剤

## (57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリセリン又は平均重合度が2~10のグリセリン縮合物と炭素数2~28の直鎖状飽和脂肪酸1モルに対して炭素数12~28の脂肪族飽和二塩基酸0.1~0.5モルであり、前記グリセリン又は同縮合物と前記脂肪酸との合計量のモル比が1:1~5であるエステル化生成物からなる有機液体(ただし有機液体がアルコールの場合は炭素数4以上の一価アルコール)のゲル化又は固化剤。

【請求項2】 脂肪族飽和二塩基酸の炭素数が20未満であるとき、直鎖状飽和脂肪酸の炭素数が22~28である請求項1に記載のゲル化又は固化剤。

【請求項3】 脂肪族飽和二塩基酸の炭素数が20であるとき、直鎖状飽和脂肪酸の炭素数が18~28である請求項1に記載のゲル化又は固化剤。

10

【請求項4】 脂肪族飽和二塩基酸の炭素数が28であるとき、直鎖状飽和脂肪酸の炭素数が2~28である請求項1に記載のゲル化又は固化剤。

【請求項5】 有機液体(ただし有機液体がアルコールの場合は炭素数4以上の一価アルコール)が常温で液状を呈するアルコール、脂肪酸、エステル、エーテルもしくは炭化水素である請求項1、2、3又は4に記載のゲル化又は固化剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は常温で液状の有機液体(ただし有機液体がアルコールの場合は炭素数4以上の一価アルコール)をゲル化又は固形化するエステル化生成物に関する。本発明のゲル化又は固化剤は電気、電子、磁気用機器、機械、自動車、日用雑貨、染料、イン

ク、塗料、化粧品、トイレタリー、医薬品、農業、水産、飼料、食品分野や紙、繊維、皮革、樹脂、高分子、ゴム、金属等の加工分野等において利用できる。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、油脂、炭化水素あるいは溶剤等をゲル状に固形化する機能を有するものとして、(1)高級脂肪酸の金属石ケン、12-ヒドロキシステアリン酸、ジベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンキシリトール、N-アシルアミノ酸誘導体、(2)デキストリン脂肪酸エステル、アクリル酸系ポリマー等が知られている。

【0003】このうち(1)のタイプは、主に液状のエステル類、油脂類に均一に溶解もしくは分散させ冷却することにより、全体をゲル状に固形化するものである。かかるゲル化剤は12-ヒドロキシステアリン酸の融点:80°C、ジベンジリデンソルビトールの融点:160°Cというように概して融点が高く、このため油脂類等のいわゆる有機液状物を固形化するにあたっては、予め加熱操作を施してゲル化剤そのものを融解させ、もしくはゲル化剤と例えれば油脂類とを溶融させることを必要とした。またこのタイプのゲル化剤は、低沸点の溶剤として工業的に汎用的なイソパラフィン、ヘキサン、ブタノール等の有機溶剤に対しては溶解し、極めて多量のゲル化剤を添加することによりはじめて固形化できるものであり、かかる有機溶剤の固化には不適であった。

【0004】一方(2)のタイプのゲル化剤としては、例えればアクリル酸系ポリマーとして日本触媒化学工業(株)製の「アクアリックCA」があり、これはほとんどの炭化水素系化合物を固形化するが、エステル系化合物、とりわけアルキル基鎖長の大きい高級脂肪酸残基を有する油脂類に対してはゲル状固化の効果を奏さない。しかもこのタイプのものは、前記(1)タイプのものがゲル化剤と被ゲル化物とを溶融、固化させるものとのに対し、いわゆる被ゲル化物をゲル化剤中に吸収させて固化するため、均一なゲル状物を得ることは困難であった。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、常温で液状を呈するアルコール類(ただし炭素数4以上の一価アルコール)、エステル類、炭化水素類等の有機液体を少量の添加で、均一かつ滑らかな固体状物、好ましくはゲル状固形化物となすゲル化又は固化剤を提供することにある。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明者は鋭意検討を重ねた結果、特定のエステル化生成物を用いることによりゲル状物又は固形化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、グリセリン又はその縮合物(以下、グリセリン等という)と、炭素数2~28の直鎖状飽和脂

肪酸(以下、単に脂肪酸という)と、炭素数12~28の脂肪族飽和二塩基酸(以下、単に二塩基酸という)とのエステル化生成物からなる有機液体(ただし有機液体がアルコールの場合は炭素数4以上の一価アルコール)のゲル化又は固化剤である。

【0007】本発明のエステル化生成物を製造するための必須原料成分としては、まずグリセリン等がある。このうちグリセリン縮合物は平均重合度が2以上、好ましくは2~10のポリグリセリンであり、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ヘキサグリセリン、デカグリセリン等を例示でき、これらは単独もしくはグリセリンを含めて混合物として使用できる。

【0008】次に脂肪酸すなわち一塩基酸は、炭素数が2~28の直鎖状飽和脂肪酸であることを必須とする。具体的な直鎖状飽和脂肪酸として酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、カブリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、10-ヒドロキシステアリン酸、10-ケトステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラキン酸、ヘベン酸、モンタン酸等を例としてあげることができ、本発明ではこれらを単独あるいは混合物で使用してもさしつかえない。

【0009】また二塩基酸としては、炭素数が12~28の脂肪族飽和状のものであることを必要とする。不飽和のものや炭素数が12未満の二塩基酸のエステル化生成物はゲル化能が低下し、また炭素数が28を超える二塩基酸は工業的原料として入手しにくい。したがって本発明では、ドデカジカルボン酸、テトラデカジカルボン酸、エイコサジカルボン酸、ドコサコサジカルボン酸、テトラコサジカルボン酸、ヘキサコサジカルボン酸、オクタコサジカルボン酸等の二塩基酸を単独もしくは混合して使用すればよく、このうちオクタコサジカルボン酸はゴマ種子をはじめとする油糧種子から容易に単離することができ、好適である。炭素数2~28の直鎖状飽和脂肪酸と炭素数12~28の脂肪族飽和二塩基酸の割合は、1(モル):0.1~0.5(モル)が適當である。また、グリセリン又はグリセリン縮合物と前記脂肪酸合計量とのエステル交換反応の割合は、前者1モルに対して1~5モルが適當である。エステル化反応を行わせる場合の触媒は酵素でも化学触媒でもどちらでも良い。

【0010】前記した脂肪酸と二塩基酸とは、本発明において適宜に組合せて使用することができるが、とりわけ好ましい組合せは、二塩基酸の炭素数が20未満のとき脂肪酸の炭素数は22~28であり、二塩基酸の炭素数が20のとき脂肪酸の炭素数は18~28であり、また二塩基酸の炭素数が28のとき脂肪酸の炭素数は2~28である。

【0011】前記原料を用いて本発明のエステル化生成物を得るには、次に述べる方法のいずれかを採用すればよい。すなわちグリセリン等、脂肪酸及び二塩基酸を同

時にオリゴエステル化反応するか、グリセリン等と脂肪酸とをまずエステル化せしめ、これをさらに二塩基酸とオリゴエステル化反応あるいはエステル交換反応するか、グリセリン等と二塩基酸とをまずオリゴエステル化せしめ、次いでこれを脂肪酸とエステル化反応する。

【0012】エステル化反応は、酸、アルカリ又は金属触媒の存在下もしくは非存在下、好ましくは該反応に不活性な有機溶媒又は／及び気体中で、100～240℃にて数時間～20時間、副生する水を除去して行う。またエステル交換反応は、金属アルコラート又はリバーゼ等の触媒を用い、20～140℃にて数十分～数十時間行う。前記反応経過は、系中の酸価あるいは遊離状態の酸成分の組成を測定することにより評価でき、これにより反応の終了時点を決定すればよい。エステル化又はエステル交換反応物は、未反応のグリセリン等、脂肪酸、二塩基酸を含むことがあり、この他に副生する脂肪酸、低分子量のグリセリド等が混在することがあるため、要すればこれらを水洗、アルカリ脱酸等の公知の方法で分離除去し、さらに要すれば脱色、脱臭処理を施して精製する。

【0013】かくして得られる本発明のエステル化生成物は、グリセリン等、脂肪酸及び二塩基酸が直鎖状又は／及び網目状にオリゴエステル化された混合物であり、融点は約50～80℃である。なお、とくに重合度の高いグリセリン縮合物を使用したときのエステル化度は必ずしも完全（フルエステル）である必要はなく、例えばペントグリセリンからデカグリセリン等ではこれらの水酸基の半分以上のエステル化度を有すればよい。エステル化度が小さいと本発明の対象とする有機液体に対するゲル化能および固化能が劣る。本発明のエステル化生成物の水酸基価は原料の配合割合すなわちグリセリン等の反応モル当量と脂肪酸及び二塩基酸の反応モル当量とから容易に算出でき調節できる。また反応温度、反応時間、反応物の精製の有無によっても調節可能である。

【0014】本発明のエステル化生成物は、これを単独あるいは混合して有機液体のゲル化又は固化剤となすことができる。ここに有機液体とは、常温で液体を呈する有機化合物をいい、ブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ブチレングリコールモノエチルエーテル、2-エチルヘキサノール、ノナノール、2-ヘプチルウンデカノール、2-オクチルドデカノール、オレイルアルコール等の直鎖状又は側鎖状、飽和又は不飽和の炭素数4以上の一価アルコール類、酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、カブリル酸、オレイン酸、各種イソステアリン酸等の脂肪酸類、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、トリ2-エチルヘキサン酸グリセリド、混合中鎖脂肪酸グリセリド、酢酸エチル等のエステル類、大豆油、菜種油、ヒマワリ油、サフラワー油、綿実油、オリーブ油、ゴマ油、アマニ油、魚油等の油脂類

ならびにこれらの部分分解物、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、石油エーテル等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、パラフィン、イソパラフィン等の炭化水素類が好適である。なお炭素数3以下の一価アルコールは本発明のゲル化又は固化剤により固化しにくく、対象物として適当でない。これらのほかに常温で液状のシリコーン油、灯油等も対象とすることができる。

【0015】前記有機液体に対して本発明のエステル化生成物を1～10重量%、好ましくは3～5重量%添加し、要すれば約80℃程度に加温して溶融後、軽く攪拌し、常温にてあるいは約5℃程度に冷却して静置すれば、均一で粘稠性のある滑らかなゲル化物又は固形化物、乃至ゲル状固形化物が得られる。このものは常温で液体部分を発生することなく、系全体が均一状態を保持する。なお本発明のゲル化又は固化剤は、前記エステル化生成物の単独又は混合物のみでもさしつかえないが、本発明の目的を逸脱しないかぎり、これにさらに適量の従来公知のワックス類例えはカルナウバワックス、キャンデリラワックス、モンantanワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス等のほかパルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等のグリセリドからなる固体脂を配合してもよい。また前記公知のゲル化剤と併用してもよい。

#### 【0016】

【実施例】以下の合成例及び実施例において、%は重量基準である。

##### 合成例1

攪拌機、温度計、ガス吹込管及び水分離器を取り付けた四ツ口フラスコに、グリセリン9.2g(1.0モル)、ステアリン酸5.69g(2.0モル)及びエイコサジカルボン酸1.71g(0.5モル)を仕込み、触媒としてポートルエンスルホン酸0.1%、還流溶媒としてキシレン5%を加え、窒素ガス気流中、180～230℃で、酸価の低下が認められなくなるまで10時間、エステル化反応を行った。反応終了後、水洗、活性炭で脱色、水蒸気吹込みによる脱臭処理を施し、本発明のエステル化生成物（試料記号：Aとする）6.63gを得た。このものは酸価：2.0、水酸基価：7.0、融点：58～60℃であった。

##### 【0017】合成例2

平均重合度が10のデカグリセリン7.5g(0.1モル)とベヘン酸1.70g(0.5モル)にエイコサジカルボン酸1.7g(0.05モル)を加え、合成例1と同様にエステル化反応を行い、精製処理して本発明のエステル化生成物（試料記号：Bとする）2.01gを得た。このものは酸価：0.5、水酸基価：13.4、融点：52～57℃であった。

##### 【0018】合成例3

グリセリンとカブリル酸とを常法によりエステル化して

得たトリカブリリン 4.7 g (0.1 モル) と、本出願人が先に出願した特願平 5-230734 号に記載の方法、すなわちゴマ原油の沈澱物（オリ）をエタノールに分散、溶解させ、冷却して析出する不溶物を分離することにより得られたオクタコサジカルボン酸 2.3 g (0.05 モル) とを原料とし、リバーゼ（名糖産業（株）製、リバーゼ QL）を対原料 1% 添加して、120℃で攪拌しながら、副生するカブリル酸の含量をガスクロマトグラフィーで分析し、その増加が認められなくなるまで 72 時間エステル交換反応を行った。反応終了後、合成例 1 と同様に反応物を精製し、本発明のエステル化生成物（試料記号：C とする）5.9 g を得た。このものは酸価：6.0、水酸基価：5.0、融点：58～64℃であった。

## 【0019】合成例 4（比較合成例 1）

合成例 1 におけるエイコサジカルボン酸 1.71 g をコハ\*

表1 大豆油のゲル化又は固化物

添加物	本発明例			比較例		
	試料A	試料B	試料C	試料D	12-ヒドロキシステアリン酸	カルナウバワックス
固体物の状態	○	○	○	×	○	×

【0022】表1から、本発明のエステル化生成物（試料記号：A～C）は、大豆油に対し、従来のゲル化剤やワックスに比べて少量の添加であるにもかかわらず、均一なゲル状固化物を形成することが明らかになった。また、これらを常温にて 1 カ月間保存したところ、本発明のエステル化生成物を添加したものは均一状態を維持しており、安定であることを認めた。なお、12-ヒドロキシステアリン酸は大豆油を固化化させるものの、固体物は固く、非常にボソついた感触であり、これを一旦破碎すると元の固体物を再生しなかった。これに対して本発明のエステル化生成物は極めて滑らかで粘稠性のあるものであり、これを破碎しても容易に元のゲル状態に

\* ク酸 5.9 g (0.5 モル) に代え、同様の方法で処理し、エステル化生成物（試料記号：D とする）を得た。このものは酸価：6.3、水酸基価：8.5、融点：53～56℃であった。

## 【0020】実施例 1

合成例 1～4 で得たエステル化生成物（試料記号：A～D）、12-ヒドロキシステアリン酸及びカルナウバワックスの大豆油に対するゲル化能を試験した。その結果を表1 に示す。なお試験法は、ビーカーに大豆油とその 3% の各試料を取り、攪拌しながら 80℃ に加熱して溶融し、そのまま 1 時間、常温で放冷した後、得られたゲル状物の状態を観察した。評価は、○：硬く、均一で滑らかなゲル状物、○：均一で滑らかなゲル状物、△：一部が固液分離するもの、×：固化化しないものとした。

## 【0021】

【表1】

復帰した。試料 D はゲル化能が劣っていた。

## 【0023】実施例 2

30 合成例 1 で得たエステル化生成物（試料番号：A）の各種有機液体に対するゲル化又は固化能を実施例 1 と同様の方法で調べた。その結果を表2 に示す。なお評価の符号は実施例 1 と同じ基準である。表2 から、本発明のエステル化生成物は、各種液体に対して少量で固化能をもち、しかも固体物は均一で滑らかな粘稠性のある性状を呈し、この特性は幅広い極性物質に対して有効であることがわかった。

## 【0024】

【表2】

表2 各種有機液体のゲル化又は固化物

有機液体	試料Aの添加率と固形物の状態	
	1 %	3 %
イソパラフィン	○	○
流動パラフィン	○	◎
イソノナン酸イソノニル	○	○
トリイソオクタン酸グリセリル	○	◎
リンゴ酸ジイソステアリル	○	○
トリイソステアリン酸ジグセリル	○	○
ジイソステアリン酸ジグセリル	○	○
モノイソステアリン酸ジグセリル	○	○
ヒマシ油	○	○
大豆油	○	○
オレイン酸	△	○
灯油	×	○
エタノール	×	×
n-ブタノール	×	○
1, 3-ブタンジオール	×	×

## 【0025】実施例3

合成例1の方法に従って種々のエステル化生成物（試料記号：1～12）を合成し、トリイソオクタン酸グリセリルに3%添加してゲル化又は固化能を調べた。その結果を表3に示す。なお評価の符号は実施例1と同じ基準である。表3から、脂肪酸、二塩基酸及び多価アルコールを適宜に組合せることによって好ましいゲル化又は固化剤を調製できることが明らかになった。また、ボリグリセリンについてもその水酸基の半分以上をエステル化すると十分に固形化することができた。

\* ルを適宜に組合せることによって好ましいゲル化又は固化剤を調製できることが明らかになった。また、ボリグリセリンについてもその水酸基の半分以上をエステル化すると十分に固形化することができた。

## 【0026】

## 【表3】

表3 各種エステル化生成物のゲル化又は固化能

試料番号	エステル化生成物の原料（モル比）			固形化物の状態
	脂肪酸 <sup>1)</sup>	二塩基酸 <sup>1)</sup>	アルコール	
本発明例	1 <sup>2)</sup> C22 (2.0)	C20 (0.5)	グリセリン (1.0)	○
	2 <sup>3)</sup> C22 (5.0)	C20 (0.5)	デカグリセリン (1.0)	○
	3 <sup>4)</sup> C8 (2.0)	C28 (0.5)	グリセリン (1.0)	○
	4 C2 (2.0)	C28 (0.5)	グリセリン (1.0)	○
	5 C22 (2.0)	C28 (0.5)	グリセリン (1.0)	○
	6 C18 (2.0)	C20 (0.5)	グリセリン (1.0)	○
	7 C16 (2.0)	C20 (0.5)	グリセリン (1.0)	△
	8 C28 (2.0)	C12 (0.5)	グリセリン (1.0)	○
	9 C22 (1.5)	C20 (0.7)	グリセリン (1.0)	○
比較例	10 C22 (2.0)	C20 (0.5)	TMP <sup>6)</sup> (1.0)	×
	11 C22 (3.0)	C20 (0.5)	PE <sup>7)</sup> (1.0)	×
	12 <sup>5)</sup> C18 (2.0)	C4 (0.5)	グリセリン (1.0)	×

11

注 1) 炭素数をC数値で表示した。例えば脂肪酸のC22はヘベン酸、二塩基酸のC20はエイコサジカルボン酸である。

- 2) 試料記号Aと同じ。
- 3) 試料記号Bと同じ。
- 4) 試料記号Cと同じ。
- 5) 試料記号Dと同じ。
- 6) TMP : トリメチロールプロパン
- 7) PE : ベンタエリスリトール

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、グリセリン又はその縮合物と、炭素数2～28の直鎖状飽和脂肪酸と、炭素数

12

12～28の脂肪族飽和二塩基酸とのエステル化生成物が得られ、これを常温で液状を呈するエステル類、油脂類、炭化水素類、極性及び非極性有機溶剤等（ただしアルコールは炭素数4以上の一価アルコール）に少量添加するのみで、均一かつ滑らかで粘稠性のある安定なゲル化又は固形化物を形成することができる。したがって本発明のエステル化生成物は、従来のものに比べて低融点の、ゲル化能に優れた有機液体のゲル化又は固化剤となすことができ、かかるゲル化又は固化剤は溶剤、油剤の10処理剤、潤滑剤、離型剤、接着剤、結着剤、シーリング剤、滑剤、被膜剤、塗膜剤、揮発成分調節剤等として有效地に活用できる。